

古紙の資源化に関する研究 — 古紙活性炭の実用化に関する検討 —

源 素子 森 美由紀* 岩本 聡浩 相原 利雄 古角 雅行

古紙の利用促進を図るための一技術として、活性炭の製造を取り上げ、この実用化に関する検討を行った。

製造条件や原料種の及ぼす影響についての試験を行った結果、製造条件の制御により幅広い物性を持つ活性炭の製造が可能であるとともに、古紙を原料とすることで高比表面積活性炭に匹敵する吸着能を持つ活性炭が得られることが分かった。

古紙活性炭の具体的な用途として廃棄物処理に伴うダイオキシン対策への利用を検討した結果、その吸着性能や充填密度、灰分処理の観点から最も現実的な用途であるとの結論を得た。

キーワード：古紙 リサイクル 活性炭 ダイオキシン除去

1 はじめに

我が国の古紙再生率は世界的にみて高いレベルにあり、紙・板紙の生産量のうち、50%を超える1690万トン(平成11年度)¹⁾が再生されている。しかし、資源循環型社会の構築や廃棄物減量化の観点からはより一層の利用促進が求められており、自治体を中心とした古紙回収が進められている。古紙の製紙原料としての利用はすでに技術的な限界にあることから、製紙分野以外での新規用途開発への取り組みが行われているが、その利用量は平成11年度においておよそ12万トンと再生量のうちの1%に満たない¹⁾。

この資源化が進展しない要因は、再生品といえどもバージン原料からの製品と同等の機能や製造コストを期待される点にある。資源循環に係る課題をクリアするには、その利用にあたって、原料性状に起因するデメリットを問題としない新しい用途の開拓が不可欠である。

この観点から、古紙を利用促進する手だての一つとして、古紙活性炭の廃棄物処理施設の排ガス処理への適用を考え、実用化に向けた取り組みを行った。

2 研究の概要

これまで行った古紙活性炭製造に関する研究の結果、その比表面積及び収率が市販品のそれと比較して遜色ないものであること、最終処分場の浸出水に対して排水処理用の市販活性炭と同等の吸着等温線を示すこと

を確認した²⁾。平成11年度からは、古紙活性炭の製造を実用化する上での課題を整理するため、製造条件や原料種の及ぼす影響、さらに具体的な用途として廃棄物処理に伴うダイオキシン対策への適用性の検討を実施することとした。

2.1 製造条件

製造効率の向上を図るため、炭化・賦活条件を変えて活性炭を試作し、賦活収率と吸着能を測定した³⁾。賦活条件は、温度、反応時間、ガス流量、ガス濃度及びガス種とし、原料には雑誌古紙を用いた。

賦活温度を850~1000℃の範囲で変化させたところ、950℃で賦活収率は48.1%、メチレンブルー吸着量(MB-abs : JIS K 1474)は230mg/gであった。この収率及びMB-absは廃水処理や脱臭用に用いられる市販活性炭とほぼ同等であった。温度を1000℃とすると賦活収率は31.7%まで低下するが、MB-absは220mg/gと、同程度かむしろ低下した。これは賦活が進んだことにより細孔が拡大したこと、活性炭中の灰分の割合が高くなったことが影響したと考えられる。

賦活ガス濃度、ガス流量及び反応時間を増加させた場合、賦活収率は低下したが、MB-absはほとんど変わらず、これらの影響は小さいことが分かった。また水蒸気を用いた場合は炭酸ガス賦活よりも反応効率が良く、短時間で賦活が終了した。この結果から、賦活条件の制御によって、吸着能を維持しつつ、エネルギー

* 水道局金町浄水管理事務所

一効率、収率を高めることができ、利用目的に合わせた古紙活性炭の製造が可能と考えられる。

2.2 原料種

雑誌古紙が灰分を多く含む(雑誌古紙7.4%)²⁾結果、活性炭中の灰分は収率の低下に伴って、40~60%にもなる。それにもかかわらず、雑誌古紙活性炭は市販活性炭と同等の吸着能を持つ。古紙活性炭の灰分のMB-absは5mg/g以下⁴⁾、比表面積は9m²/gと低いことから、固定炭素ベースのMB-absはかなり高い(図1)と計算される。

この原因を調べるために、灰分や密度の異なる紙を原料として活性炭を試作した。原料には灰分の多い雑誌古紙に対し、灰分が少なく密度の異なる定性ろ紙(灰分0.1%、0.5g/cm³)と薬包紙(灰分0.3%、1.2g/cm³)を用いた。

定性ろ紙及び薬包紙を原料とした場合の固定炭素ベースの賦活収率とMB-absとの関係を図2に示す。灰分をほとんど含まない紙から作った活性炭のMB-absは高く、400mg/gを超えるものも得られた。これらの値は、雑誌古紙を原料とする活性炭のMB-absを固定炭素ベースに補正した値とほぼ一致したことから、活性炭の吸着能は固定炭素に依存し、灰分や原料として用いる紙の密度の違いによらないことが分かった。この結果は紙を原料とした場合には固定炭素ベースで600mg/g以上のMB-absを持つ活性炭を得られること示す。

原料種の違いを確認するために、密度の異なる4種の木材、スギ(針葉樹、灰分0.2%、密度0.4g/cm³)、バルサ(広葉樹、灰分0.9%、密度0.1g/cm³)、ナラ(広葉樹、灰分0.3%、密度0.7g/cm³)、コクタン(広葉樹、灰分1.9%、密度1.1g/cm³)から活性炭を試作した。

活性炭の賦活収率とMB-absとの関係(固定炭素ベース)を図3に示す。バルサは密度が非常に小さく、賦活反応速度が早いことから、賦活時に細孔の破壊が進み、他試料よりも低い吸着能となったと考えられる。紙と木材とでは賦活収率とMB-absとの関係は異なる傾向を示し、収率が同じ場合には古紙活性炭は木材のそれよりも優れたMB-absを示した。このことから、活性炭の性能には原料の密度や灰分よりも、紙であることが意味を持つと言える。

古紙を原料として活性炭を製造した場合、その固定炭素の比表面積は、薬品賦活法で得られる高比表面積活性炭のそれに匹敵した。これは紙を原料とすることで、従来法に比較して容易かつ安価に優れた吸着能を有する活性炭が得られることを示している。

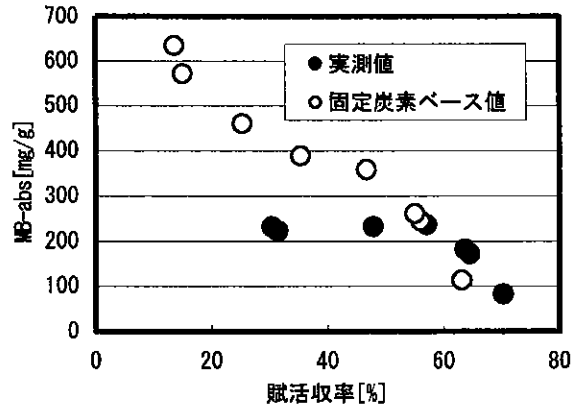


図1 雑誌を原料とした活性炭の賦活収率とMB-absとの関係

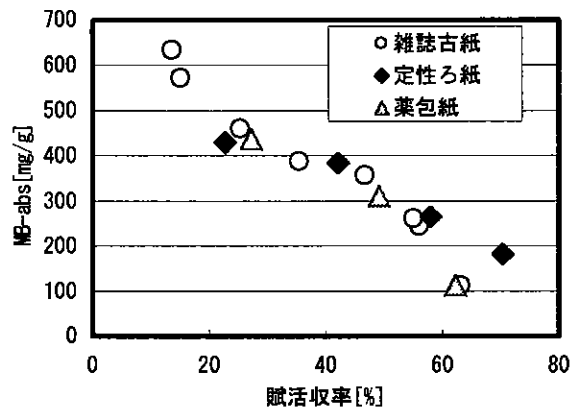


図2 灰分及び密度の違いによる活性炭の賦活収率とMB-absとの関係(固定炭素ベース)

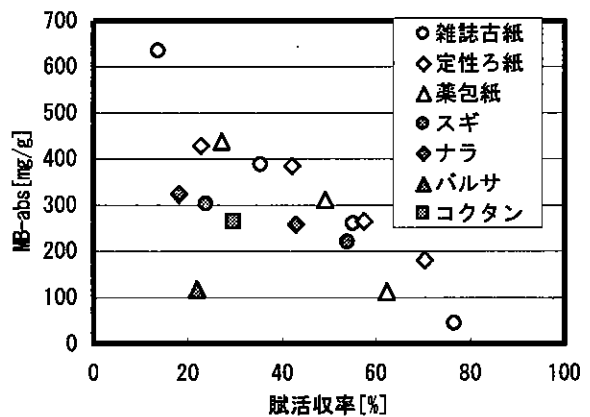


図3 原料の違いによる活性炭の賦活収率とMB-absとの関係(固定炭素ベース)

2.3 灰分除去

市販活性炭の製造過程では吸着に寄与しない灰分を脱灰工程で除去している⁵⁾。古紙活性炭の灰分除去について、特に灰分の高い雑誌古紙を試料として検討した。

市販活性炭でとられる脱灰と類似の条件で、炭化物中灰分の溶出特性を調査した。湿式法²⁾で得た炭化物を蒸留水、0.1N塩酸あるいは0.1N硝酸中で30分間攪拌・洗浄し、それぞれの炭化物の減量から洗浄前の灰分に対する溶出率を算出した。溶出率は水洗処理では0.4%にすぎなかったが、0.1N塩酸洗浄では29%、0.1N硝酸では26%と、大幅に向上した。しかし、この処理では最終産物である古紙活性炭の灰分を市販品と同等レベルまで下げることは困難だった。

雑誌古紙の構成部位別の灰分は表紙18~19%、グラビア30~31%、本文3~4%と表紙やグラビア部ほど多く、その組成はSi, Al, CaおよびMgを主成分とし、副成

分としてNa, Ti, Feを含む(図4)。製紙工程で使用される主な填料等はカオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)や炭酸カルシウム($CaCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、チタンホワイト(TiO_2)⁶⁾であり、これは古紙灰分の組成分析結果と一致することから、雑誌古紙の灰分は製造時に添加される填料やインクに由来すると考えられる。

これらの填料等は酸・アルカリに対し安定であり、製紙工業ではこれら灰分をパルパーを用いた脱墨工程によって剥離させる⁶⁾。古紙活性炭の灰分低下を図るには、原料段階での脱墨工程の適用が考えられる。しかしこの場合、灰分とともに主成分であるセルロース繊維の歩留まりの低下は避けられないとともに、活性炭の製造コストに脱灰に要する経費までもが上乗せとなり、実用化する上での課題となる。古紙活性炭は灰分込みの場合でも市販品と同等の性能であることから、目的とする用途に対して十分な吸着能を持てば、灰分除去の必要はないと考えられる。

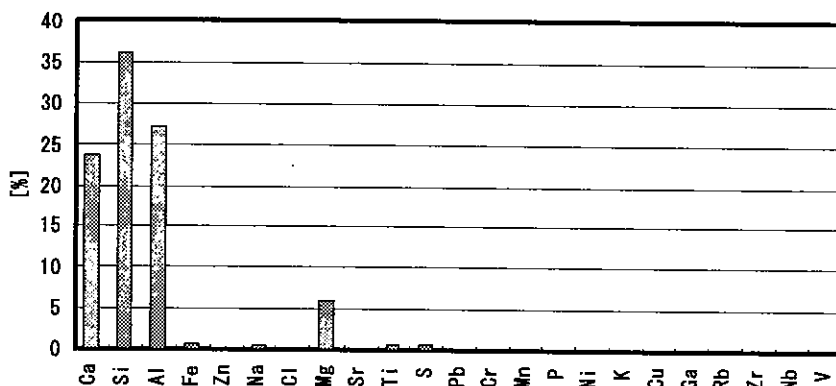


図4 雑誌古紙の灰分組成例 (表紙)

2.4 最適用途

古紙活性炭の実用化を図るには、原料性状に起因する形状を踏まえた利用用途の開拓が必要となる。

表1に東京都立産業技術研究所との共同研究⁷⁾で作成した新聞古紙活性炭と市販のダイオキシン除去用活性炭と性状比較例を示す。古紙活性炭はその原料性状を反映してもろく、充填密度が小さい。このことから廃棄物処理施設の排ガス処理系統での噴霧を想定した利用が適していると考えられる。ダイオキシン対策に用いる活性炭は使い捨てであり再生を必要としない。さらに、集じん灰の処理処分技術は確立されていることから、噴霧後の活性炭の後処理を新たに検討する必要がない。

表1 活性炭の性状比較例

		新聞古紙活性炭	ダイオキシン吸着用活性炭	
充填密度	g/L	0.058	0.35	JIS K 1474
灰分	%	48.1	1.6	JIS K 1474
比表面積	m ² /g	537 (1035)	760	窒素吸着法

() 内は固定炭素ベースの値

この場合に使用する活性炭量は、焼却ごみ10万tあたり

$$5000Nm^3/tごみ \times 100 \sim 200mg活性炭/Nm^3 \times 10万tごみ = 50 \sim 100t活性炭$$

と試算され、収率10%とすると、古紙使用量は500~1000tとなる。活性炭購入費を50万円とすると

$$50 \sim 100 \text{t}_{\text{活性炭}} \times 50 \text{万円/t}_{\text{活性炭}} \\ = 2500 \sim 5000 \text{万円}$$

となる。全国ベースでは年間の古紙使用量は20~40万トン、節減額は100~200億円と試算され、さらに産業廃棄物の処理施設での利用も見込むと、より大きな効果が期待できる。

古紙活性炭の製造を廃棄物焼却施設に併設して行った場合、原料である古紙の収集に既存の輸送手段の利用が可能であることや、活性炭製造に必要な熱源(800-950℃)が焼却施設から供給可能であり新たな外部エネルギーを必要としないこと、製造時に発生する未燃ガスを廃棄物焼却施設で処理できることなど、製造コスト面での利点も多い。

3 まとめ

本研究により得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 製造条件の制御によって、幅広い物性を持つ古紙活性炭の製造が可能であることを確認した。水蒸気を用いた場合は炭酸ガス賦活よりも反応効率が向上することから、製造施設を廃棄物処理施設に併設した場合には賦活ガスとして水蒸気を利用することでコスト低減が期待できる。
- (2) 古紙活性炭の固定炭素あたりの吸着能は木材のそれと比較して高く、高比表面積活性炭に匹敵する。これは古紙を原料することにより得られる最大のメリットである。
- (3) 古紙活性炭は原料性状を反映して灰分が高く、この除去には製紙技術の適用が考えられる。しかし、排ガス処理への適用を図る場合には、吸着能が市販品と同等ないしはそれ以上であることから、積極的な灰分除去を必要としない。
- (4) 古紙活性炭は充填密度が小さいことから、廃棄物処理施設の排ガス処理系統におけるダイオキシン対策用活性炭としての使用が現実的と考えられる。焼却ごみ10万tあたりで試算すると、原料である古紙の使用量は500~1000t、活性炭購入費の節減額は2500~5000万円と見込まれる。

4 おわりに

古紙からの再生品をバージンパルプを原料とした製品と競合させることは、製品性状やコストの点で難しい。この課題をクリアするには、原料の制約に起因する製品性状にあった最適利用分野を見出すことが必要となる。古紙活性炭は灰分を多く含むにもかかわらず優れた吸着能をもち、その充填密度が小さいこと考慮すると、廃棄物処理施設の排ガス中ダイオキシン対策用活性炭としての利用が最も現実的と考えられる。この利用法であれば、後処理が確立しているため灰分が多くとも問題にならず、充填密度が小さいことも噴霧する点で有利である。さらに処理の対象である廃棄物を廃棄物処理プロセスでの利用することは、新たに外部からの活性炭の供給を必要せず、廃棄物処理プロセス内での資源循環システムの構築につながる。

なお、古紙活性炭製造の実用化を図るにあたっては、ダイオキシン吸着試験による適用性の検証、実規模化を想定した検討が不可欠である。

参考文献

- 1) 古紙再生促進センター「古紙利用新規用途開拓調査報告書」(2000)
- 2) 森美由紀、岩本聡浩、豊田素子、相原利雄、古角雅行：古紙の資源化・再利用に関する研究—活性炭化の試み—、平成10年度東京都清掃研究所研究報告(2000)
- 3) 森美由紀、岩本聡浩、源素子、相原利雄、古角雅行：古紙を原料とした活性炭の物性に関する研究、都市清掃、第53巻 第235号(2000)
- 4) 岩本聡浩、豊田素子、森美由紀、古角雅行：古紙を原料とした活性炭の製造に関する考察、第21回全国都市清掃研究発表会要旨集(1999)
- 5) 真田雄三、鈴木基之、藤元薫：新版活性炭—基礎と応用、講談社(1993)
- 6) 王子製紙編：紙・パルプの実際知識(第5版)、東洋経済新報社(1993)
- 7) 島田勝弘、飯田孝彦、瓦田研介：新聞古紙より調整された活性炭の細孔構造、平成11年度東京都立産業技術研究所研究発表会要旨集(1999)